

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
12 juin 2003 (12.06.2003)

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/048040 A1

PCT

(51) Classification internationale des brevets<sup>1</sup> :  
C01B 31/02, C23C 16/02

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
THALES (FR/FR); 173, boulevard Haussmann, 75008  
Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/04155

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEGAG-  
NEUX, Pierre (FR/FR); Thales Intellectual Property, 13,  
av. du Prés. Salvador Allende, F-94117 Arcueil cedex  
(FR); PRIBAT, Didier (FR/FR); Thales Intellectual Prop-  
erty, 13, av. du Prés. Salvador Allende, F-94117 Arcueil  
Cedex (FR); NEDELLEC, Yannick (FR/FR); Thales Intel-  
lectual Property, 13, av. du Prés. Salvador Allende, 94117  
Arcueil Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :  
3 décembre 2002 (03.12.2002)

(25) Langue de dépôt :  
français

(26) Langue de publication :  
français

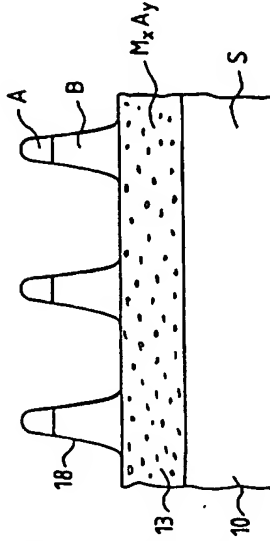
(30) Données relatives à la priorité :  
01 15647 4 décembre 2001 (04.12.2001) FR

(74) Mandataires : ESSELIN, Sophie, etc.; Thales Intellec-  
tual Property, 13, av. du Prés. Salvador Allende, 94117 Ar-  
cueil cedex (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTIC GROWTH OF NANOTUBES OR NANOFIBERS COMPRISING A NISI ALLOY DIF-  
FUSION BARRIER

(54) Titre: PROCÉDE DE CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOTUBES OU NANOFIBRES COMPRENANT UNE BAR-  
RIERE DE DIFFUSION DE TYPE ALLIAGE NISI



In effect, the alloy film constitutes a diffusion barrier with respect to the catalyst on the growth substrate, stable at the catalytic growth temperature of the nanotubes/nanofibers. The invention is applicable in nanotechnology, to field emission devices.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres sur un substrat comportant au moins une couche supérieure en un premier matériau, caractérisé en ce qu'il comprend : la formation à la surface de la couche supérieure, d'une couche barrière constituée d'un alliage du premier matériau et d'un second matériau, ledit alliage étant stable à une première température la formation de plots de catalyseur constitués du second matériau, à la surface de la couche d'alliage, la croissance de nanotubes ou nanofibres à une seconde température inférieure à ladite première température. La couche d'alliage, permet une croissance efficace des nanotubes/nanofibres à partir de plots de catalyseur à la surface de ladite couche d'alliage. En effet la couche d'alliage constitue une barrière de diffusion vis-à-vis du catalyseur sur le substrat de croissance, stable à la température de croissance

WO 03/048040 A1

(81) État désigné (national) : US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations se référant aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

BEST AVAILABLE COPY

## PROCEDE DE CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOTUBES OU NANOFIBRES COMPRENANT UNE BARRIERE DE DIFFUSION DE TYPE ALLIAGE NISI

Le domaine de l'invention est celui des nanotubes ou nanofibres pouvant être de type carbone, silicium, bore ou de tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces composants (par exemple SiC) et pouvant comprendre de l'azote (SiN, BN, SiCN). Typiquement, ces nanotubes ou nanofibres présentent des diamètres de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres sur plusieurs microns de hauteur.

Ils sont particulièrement intéressants pour la nanotechnologie, les matériaux composites, les électrodes de batterie, le stockage de l'énergie, la nanoélectronique, les dispositifs à émission de champ.

En ce qui concerne la nanotechnologie, les applications sont le design et l'engineering moléculaire, les nanopointes (pour la métrologie), les actuateurs, robots, capteurs et donc les MEMS (Micro electromechanical systems).

En ce qui concerne le stockage de l'énergie, les applications sont la pile à combustible qui utilise les propriétés de stockage de l'hydrogène des nanotubes et aussi les supercapacités.

La nanoélectronique inclue les composants électroniques classiques (diodes, transistors, capacités), l'électronique moléculaire et les futurs composants pour les futurs ordinateurs (carbon nanotube molecular computer).

Dans le cas des dispositifs à émission de champ, les applications sont les sources froides d'électrons pour la microscopie électronique, les équipements d'analyse utilisant un faisceau électronique, la nanolithographie, les tubes électroniques, les propulseurs ioniques et les dispositifs d'affichage plats.

La croissance de nanotubes/nanofibres sur un substrat ou un support est effectuée sur des agrégats de catalyseur de très faibles dimensions (< 100 nm) à une température généralement supérieure à 500°C et pouvant dépasser les 1000°C.

De manière classique, la réalisation de nanotubes ou nanofibres est effectuée par croissance à partir de plots de catalyseurs de faibles dimensions qui peuvent être définis par lithographie. La Figure 1 illustre une telle croissance. A partir d'un substrat 1, on effectue des ouvertures 5 submicroniques (de préférence de l'ordre de 100nm) dans une résine 2, (Figure 1a). Puis on dépose du catalyseur en couche mince 3, sur une épaisseur inférieure à environ 10nm (Figure 1b). Après une étape de dissolution de la résine (Figure 1c), on obtient des plots de catalyseurs de diamètre équivalent au diamètre des ouvertures de la résine. On procède alors à la croissance de nanotubes ou nanofibres (Figure 1c).

Les méthodes de préparation sont : la décharge électrique, la pyrolyse, les méthodes par voie physique telle que l'ablation laser et les méthodes par voie chimique CVD (chemical vapor deposition) ou PECVD (Plasma enhanced CVD).

La méthode qui semble la mieux adaptée pour l'application 15 cathode à effet de champ est la méthode PECVD qui est assistée par plasma DC (plasma continu), RF (radio fréquence) ou microonde. En effet, elle permet l'obtention de nanotubes et nanofibres orientés perpendiculairement par rapport au substrat.

Les nanotubes ou nanofibres montrés sur toutes les figures de la 20 demande sont dessinés de façon schématique. Les nanotubes contrairement aux nanofibres sont creux

Par exemple, dans le cas de nanotubes de carbone, le diamètre des nanotubes est proche de celui de la particule de catalyseur. Du fait de la 25 forme allongée que prend cette particule (voir Figure 1d) en matériau B (pouvant être C, SiC, BN, ...), son diamètre est plus faible que celui des plots préalablement définis par lithographie.

Néanmoins, si lors de l'étape de mise en température du substrat ou support, les agrégats de catalyseur diffusent ou sont dissous dans le 30 substrat ou support, il n'y aura pas alors de croissance de nanotubes/nanofibres. Il est donc primordial de déposer une barrière de diffusion efficace préalablement au dépôt du catalyseur. Si la barrière est peu efficace, la croissance des nanotubes/nanofibres sera mal contrôlée.

Les barrières de diffusion utilisées actuellement sont 35 généralement la silice (SiO<sub>2</sub>) et le nitrure de titane (TiN). SiO<sub>2</sub> est une

excellente barrière mais c'est un matériau isolant et donc peu adapté dans le cas où il est nécessaire de connecter électriquement les nanotubes. On notera que  $\text{SiO}_2$  peut cependant être utilisé en couche très mince (2-4 nm) et que dans ce cas, le passage du courant peut s'effectuer par effet tunnel.  $\text{SiO}_2$  se dégrade rapidement lors du passage du courant électrique et il perd alors ses propriétés isolantes. Le  $\text{Tin}$  est aussi une excellente barrière de diffusion mais uniquement pour des températures de croissance de nanotubes inférieures à  $700^\circ\text{C}$ . En effet à partir de  $700^\circ\text{C}$ , l'azote constituant le  $\text{Tin}$  exodiffuse et le matériau perd alors ses propriétés de barrière de diffusion.

Dans ce contexte, l'invention propose d'utiliser des barrières de diffusion originales destinées à la croissance catalytique de nanotubes et nanofibres, et adaptées aux catalyseurs de type nickel, cobalt, fer, platine, yttrium ou de tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces composants.

Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres sur un substrat comportant au moins une couche supérieure en un premier matériau, caractérisé en ce qu'il comprend :

- la formation à la surface de la couche supérieure, d'une couche barrière constituée d'un alliage du premier matériau et d'un second matériau, ledit alliage étant stable à une première température ;
- la formation de plots de catalyseur constitués du second matériau, à la surface de la couche d'alliage ;
- la croissance de nanotubes ou nanofibres à une seconde température inférieure à ladite première température.

Selon une variante de l'invention, la formation de la couche barrière comprend le dépôt d'une couche constituée du second matériau, à la surface de la couche supérieure constituée du premier matériau, puis le recuit à ladite première température.

L'invention consiste ainsi à déposer une couche mince de second matériau constitutif du catalyseur, sur la couche supérieure de premier matériau, puis à effectuer un recuit à une température supérieure ou égale à la température de croissance des nanofibres/nanotubes. On forme ainsi un alliage stable à la température de recuit  $T_r$  et donc à la température de

croissance  $T_c$  des nanotubes/nanofibres (on a  $T_c < T_r$ ). De ce fait, lorsque l'on utilise ultérieurement des plots de catalyseur, ceux-ci ne réagissent pas avec l'alliage formé préalablement et permettant une croissance catalytique de nanotubes/nanofibres, efficace.

Selon une variante de l'invention le procédé comprend le dépôt d'une couche de catalyseur constituée du second matériau à la surface de la couche d'alliage puis la gravure locale de ladite couche de catalyseur de manière à définir les plots de catalyseurs.

Avantageusement on peut avoir préalablement réaliser des plots de résine sur la couche d'alliage.

Selon une variante de l'invention, le premier matériau et le substrat sont de nature identique.

Selon une autre variante de l'invention le premier matériau et le substrat sont de nature différente. Dans ce cas, avantageusement si la couche supérieure de premier matériau comporte un premier nombre d'atomes  $N_M$  et la couche de second matériau comporte un second nombre d'atomes  $N_A$ , en réglant  $N_M/N_A < x/y$  avec  $x$  et  $y$  fractions molaires de l'alliage  $M_xA_y$ , on parvient lors de la formation de l'alliage, avec le second matériau en excès (par rapport à la formation de l'alliage) à former directement des plots de catalyseur dudit second matériau. Dans ce cas on peut s'affranchir du dépôt ultérieur d'une couche de catalyseur pour former des plots de catalyseur en vue de la formation des nanotubes/nanofibres.

Avantageusement le premier matériau peut-être du silicium ou un métal.

Lorsque la couche d'alliage est obtenue après dépôt d'une couche de second matériau sur la couche supérieure à la surface du substrat et recuit de l'ensemble, cette couche d'alliage peut typiquement avoir une épaisseur comprise entre environ une dizaine de nanomètres et une centaine de nanomètres.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- les figures 1a-1d illustrent les étapes d'un procédé de croissance catalytique de nanofibres/nanotubes, selon l'art connu,

- les figures 2a-2e illustrent les étapes d'un exemple de procédé de croissance de nanotubes/nanofibres selon l'invention,
- les figures 3a-3c illustrent les étapes d'un second exemple de procédé de croissance de nanotubes/nanofibres selon l'invention.

Selon l'invention le procédé de croissance de nanotubes/nanofibres comprend la réalisation d'une couche barrière vis-à-vis d'une couche de catalyseur, nécessaire à la croissance des nanotubes/nanofibres.

Selon une variante de l'invention, le procédé comprend la réalisation d'une couche de cobalt d'environ une cinquantaine de nanomètres à la surface d'une couche de silicium, pour réaliser l'alliage  $\text{CoSi}_2$ .

La Figure 2 illustre un premier exemple de procédé selon l'invention, dans lequel le substrat et le matériau de la couche supérieure sont de nature différente. (Néanmoins selon d'autres variantes de l'invention, le substrat S peut être lui-même en matériau M).

Selon une première étape, la couche barrière est réalisée par le dépôt préalable d'une couche 12 de matériau A à la surface d'une couche 11 supérieure de matériau M elle-même à la surface d'un substrat S (figure 2a).

On procède alors à une opération de recuit à une température  $T_r$  qui permet la formation d'une couche 13 d'alliage  $M_xA_y$  (Figure 2b).

De manière classique, on dépose alors une couche 14 de résine 2, que l'on grave. Puis on dépose une couche 15 de matériau catalyseur A (Figure 2c). Après retrait de la résine et excédent de matériau catalyseur A (Figure 2d), on définit des plots 16 de catalyseur A. On procède alors à la croissance des nanotubes 18 d'un matériau B à une température  $T_c$  inférieure à la température  $T_r$  (Figure 2e), le matériau B pouvant être de type C, SiC, BN...

La Figure 3 illustre un second exemple de procédé selon l'invention dans lequel le choix judicieux des quantités de matériau de catalyseur et de premier matériau permettent de former simultanément une couche d'alliage  $M_xA_y$  et des plots de catalyseur en matériau A.

A titre d'exemple on peut citer qu'une couche en matériau M en silicium d'épaisseur 185 Å et une couche en matériau A en nickel d'épaisseur 100 Å, formé à 750°C une couche uniforme d'alliage NiSi. Un défaut de silicium ou un excès de nickel permettent à cette même température de former une couche d'alliage NiSi avec des plots résiduels en surface de Ni qui pourront directement être utilisés pour la croissance de nanotubes.

Ainsi selon la Figure 3a, on dépose comme dans l'exemple illustré en Figure 2a une couche 11 de matériau M à la surface du substrat S, puis une couche 12 de matériau A à la surface de la couche 11. Les matériaux M et le substrat S doivent être de nature différente pour permettre de maintenir le matériau A en excès par rapport au matériau M.

L'opération de recuit permet la formation simultanée d'une couche 13 d'alliage  $M_xA_y$  et de plots 17 de catalyseur correspondant à l'excès de matériau A par rapport au matériau M lors de la formation de l'alliage (Figure 3b).

On procède alors de manière classique à la croissance de nanofibres/nanotubes 18 à partir desdits plots de catalyseur (Figure 3c).

Exemple de procédé de croissance de nanotubes selon l'invention :

1<sup>er</sup> exemple :

Matériau M : Silicium

Matériau A : Nickel

Dans le cas d'un substrat de silicium ou d'une couche mince de silicium déposé sur un substrat, on dépose une couche mince de nickel sur le silicium. On effectue alors une opération de recuit à 750°C de façon à fournir le composé NiSi.

L'ajout de platine permet d'éviter la formation de l'alliage  $\text{NiSi}_2$  et donc d'obtenir uniquement le composé NiSi (J.F. Liu et al., J. Appl. Phys. Vol. 90 p. 745 (2001)). L'alliage NiSi constitue alors une barrière de diffusion efficace pour le nickel, si la température de croissance de nanotubes est inférieure à 750 °C. Notons que la croissance localisée et orientée de nanotubes de carbone peut être obtenue à 700°C (K.B.K. Teo et al., Appl. Phys. Lett. Vol. 79 p. 1534 (2001)).

On peut aussi effectuer le recuit à 850°C de façon à former  $\text{NiSi}_2$  qui constitue une barrière de diffusion pour des nanotubes/nanofibres dont la température de croissance est inférieure à 850°C.

Une température de croissance des nanotubes plus élevée (–800°C au lieu de 700°C) permet généralement d'obtenir des nanotubes de meilleure qualité cristalline et donc caractérisés par de meilleures propriétés électriques.

Après réalisation d'une barrière de diffusion  $\text{NiSi}$  (formée à 750°C) ou  $\text{NiSi}_2$  (formée à 850°C), on peut alors effectuer la croissance localisée et orientée de nanotubes de carbone à une température de 700°C. Afin d'obtenir la croissance d'un seul nanotube par plot de catalyseur, on définit par lithographie des plots de Nickel de diamètre de l'ordre de 100 nm et d'épaisseur 10 nm. La croissance peut alors être effectuée à 700°C dans un réacteur CVD assisté par un plasma DC (continu) avec une tension de l'ordre de 600 Volts. Un mélange gazeux contenant de l'acétylène et de l'ammoniac ( $\sim 20\%$  d'acétylène) à une pression d'environ 5 Torr permet alors d'obtenir une croissance orientée et sélective de nanotubes de carbone (K.B.K. Teo et al., Appl. Phys. Lett. Vol. 79 p. 1534 (2001)).

20 2<sup>ème</sup> exemple :

Matériau M : Silicium

Matériau A : Cobalt

Selon ce second exemple, on réalise le dépôt d'une couche de cobalt à la surface d'une couche de silicium. Pour obtenir un alliage homogène de  $\text{CoSi}_2$  et donc éviter la formation de la phase  $\text{CoSi}$ , on peut avantageusement effectuer le recuit à une température supérieure à 600°C.

Une épaisseur de l'ordre de 30 à 60 nm de cobalt permet d'obtenir après recuit à 800°C l'alliage  $\text{CoSi}_2$  (Y. J. Yoon, J. Vac. Sci. Technol. B17 p.627 (1999)). Ce composé formé à 800°C devient alors une barrière de diffusion efficace pour le catalyseur en cobalt, si la température de croissance des nanotubes est inférieure à 800°C.

3<sup>ème</sup> exemple :

Matériau M : Silicium

Matériau A : Fer

On peut avantageusement former une couche barrière en  $\text{FeSi}_2$ , à partir du recuit à 700°C d'une couche de fer à la surface de silicium. Cette couche barrière peut être utilisée pour la croissance de nanotubes/nanofibres à des températures inférieures à 700°C.

# REVENDICATIONS

1. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres sur un substrat (S) comportant au moins une couche supérieure (11) en un premier matériau (M), caractérisé en ce qu'il comprend :

- la formation à la surface de la couche supérieure, d'une couche barrière (13) constituée d'un alliage ( $M_xA_y$ ) du premier matériau (M) et d'un second matériau (A); ledit alliage étant stable à une première température ;
- la formation de plots de catalyseur (16, 17) constitués du second matériau (A), à la surface de la couche d'alliage ;
- la croissance de nanotubes ou nanofibres (18) à une seconde température inférieure à ladite première température.

2. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 1, caractérisé en ce que la formation de la couche barrière comprend le dépôt d'une couche (12) constituée du second matériau (A), à la surface de la couche supérieure (11) constituée du premier matériau, puis le recuit à ladite première température.

3. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend :

- le dépôt d'une couche de catalyseur (15), constituée du second matériau (A) à la surface de la couche d'alliage ( $M_xA_y$ )
- la gravure locale de ladite couche de catalyseur, de manière à définir des plots de catalyseur (16).

4. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier matériau et le substrat sont de nature identique.

5. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier matériau et le substrat sont de nature différente.

6. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche supérieure (11) de premier matériau comportant un premier nombre d'atomes  $N_M$ , la couche (12) de second matériau comportant un second nombre d'atomes  $N_A$ , les nombres  $N_M$  et  $N_A$  sont tel que  $N_M/N_A < x/y$  avec x et y fractions molaires de l'alliage  $M_xA_y$ .

7. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le premier matériau est du silicium ou un métal.

8. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 7, caractérisé en ce que le second matériau est de type nickel, fer ou cobalt.

9. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 8, caractérisé en ce que le premier matériau est du silicium, le second matériau est du nickel et la formation de l'alliage NiSi est effectuée en présence de platine.

10. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la couche de second matériau a une épaisseur comprise entre environ 10 nanomètres et 100 nanomètres.

11. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres, selon les revendications 7 et 8, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'une couche de cobalt d'environ une cinquantaine de nanomètres à la surface d'une couche de silicium, pour réaliser l'alliage CoSi<sub>2</sub>.

12. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres, selon les revendications 7 et 8, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'un alliage FeSi<sub>2</sub>.

1/3

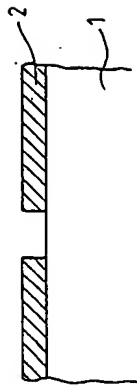


FIG. 1a

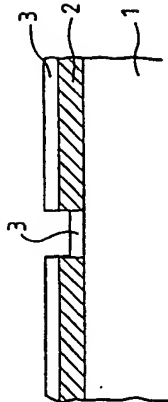


FIG. 1b

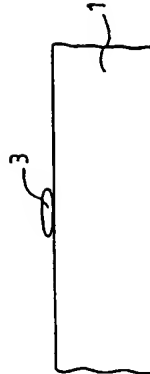
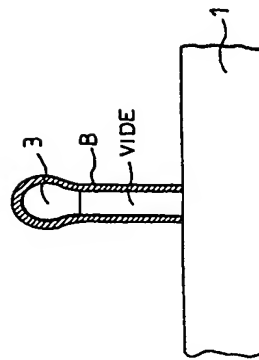


FIG. 1c



2/3

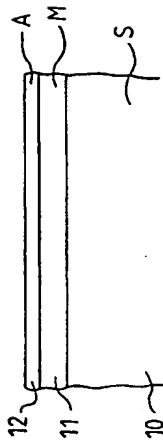


FIG. 2a

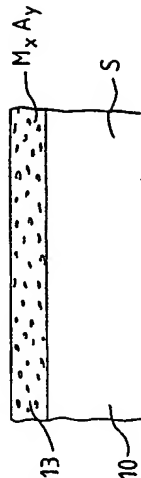


FIG. 2b

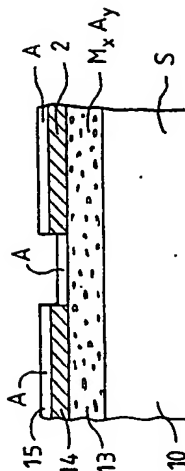


FIG. 2c

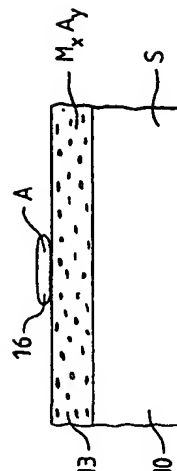
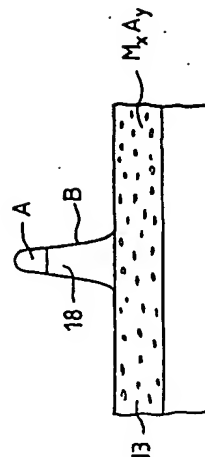


FIG. 2d



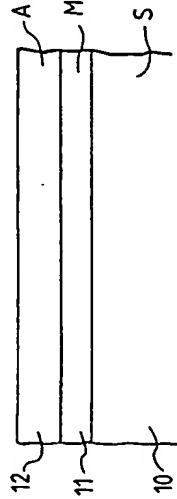


FIG. 3d

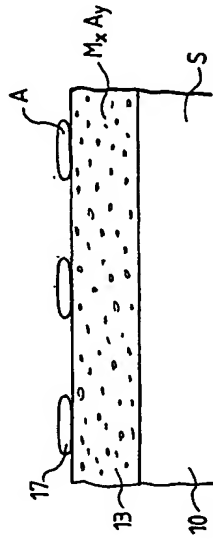


FIG. 3b

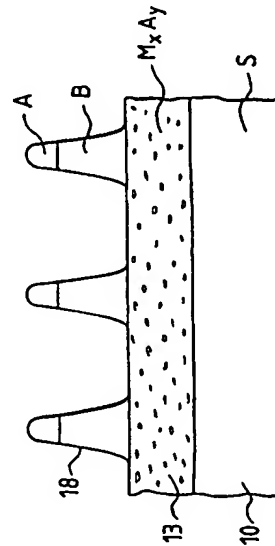


FIG. 30

**BEST AVAILABLE COPY**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/FR 02/04155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01B31/02 C23C16/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**8. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01B C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the lists searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 129 990 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 5 September 2001 (2001-09-05) claims 1, 8-11, 15, 18 page 4, line 47 - page 5, line 52 figures 2A-2E	1-4, 7, 8, 10-12
A	EP 1 046 613 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;JIN JANG (KR)) 25 October 2000 (2000-10-25) claims 1, 3, 10 column 3, line 22 - column 4, line 39	1, 2, 5-8, 10
A	EP 1 059 266 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;LEE CHEOL JIN (KR)) 13 December 2000 (2000-12-13) column 4, line 21 - line 41	1

☒ Further documents are listed in the:

\* Special categories of cited documents :

"T" our document published after the International filing date of a priority claim, but not in conformance with the conditions set forth in Article 15, paragraph 2, of the Convention, but called to underlining the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone in combination with one or more other such documents; such combination being obvious to a person skilled in the art.

No.	Inventor	Date of mailing of the international search report	"g." document number of the same patent family
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			
36			
37			
38			
39			
40			
41			
42			
43			
44			
45			
46			
47			
48			
49			
50			
51			
52			
53			
54			
55			
56			
57			
58			
59			
60			
61			
62			
63			
64			
65			
66			
67			
68			
69			
70			
71			
72			
73			
74			
75			
76			
77			
78			
79			
80			
81			
82			
83			
84			
85			
86			
87			
88			
89			
90			
91			
92			
93			
94			
95			
96			
97			
98			
99			
100			

25 Apr 17 2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5318 Palatitsan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 301-840 0040

Authorized officer

**91 condand D**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 02/04155

(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  
Category • Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

	Relevant to claim No.
A	1
<p>EP 1 061 043 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ; LEE CHEOL JIN (KR)) 20 December 2000 (2000-12-20) claims 1,2,7,8 column 4, line 12 - line 41</p>	
A	1
<p>BIRO L P ET AL: "Selective nucleation and growth of carbon nanotubes at the CoSi/sub 2//Si interface" APPLIED PHYSICS LETTERS, 7 FEB. 2000, AIP, USA, vol. 76, no. 6, pages 706-708, XP002214127 ISSN: 0003-6951 the whole document</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 02/04155

Information on patent family members

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1129990	A	05-09-2001	AU 2308501 A CA 2331278 A1 EP 1129990 A1 JP 2001262343 A US 2002114949 A1	30-08-2001 25-08-2001 05-09-2001 26-09-2001 22-08-2002
EP 1046613	A	25-10-2000	CN 1270920 A EP 1046613 A2 JP 2000319783 A KR 2001029644 A US 6331209 B1	25-10-2000 25-10-2000 21-11-2000 06-04-2001 18-12-2001
EP 1059266	A	13-12-2000	CN 1277145 A EP 1059266 A2 JP 2001020071 A KR 2001049479 A US 6350488 B1	20-12-2000 13-12-2000 23-01-2001 15-06-2001 26-02-2002
EP 1061043	A	20-12-2000	KR 2001066816 A CN 1277147 A EP 1061043 A1 JP 2001020072 A	11-07-2001 20-12-2000 20-12-2000 23-01-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 02/04155

<p><b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C01B31/02 C23C16/02</p>	
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>	
<p><b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation technique consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C01B C23C</p>	
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des données sur lesquelles a porté la recherche</p>	
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, titres de recherche utilisés) WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal</p>	
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b></p>	
<p>Catégorie * Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</p>	<p>no. des revendications visées</p>
<p>A EP 1 129 990 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 5 septembre 2001 (2001-09-05) revendications 1.8-11.15.18 page 4, ligne 47 -page 5, ligne 52 figures 2A-2E</p>	<p>1-4, 7, 8, 10-12</p>
<p>A EP 1 046 613 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;JIN JANG (KR)) 25 octobre 2000 (2000-10-25) revendications 1.3.10 colonne 3, ligne 22 -colonne 4, ligne 39</p>	<p>1, 2, 5-8, 10</p>
<p>A EP 1 059 266 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;LEE CHEOL JIN (KR)) 13 décembre 2000 (2000-12-13) colonne 4, ligne 21 - ligne 41</p>	<p>1</p>
<p>-/-</p>	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de fondus de brevets sont indiqués en annexe</p>	
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>	
<p>"A" document définissant l'état de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p>	
<p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p>	
<p>"I" document antérieur, mais divulgué par une revendication de brevet ou par une revendication de brevet, à la date de dépôt international ou après cette date</p>	
<p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou à des autres moyens</p>	
<p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p>	
<p>25 avr11 2003</p>	<p>07/05/2003</p>
<p>Nom de l'entité chargée de l'exécution de la recherche internationale Centre de Recherche Internationale No. 220101 Rue de la Paix, P.B. 5616 Plessisville 2 Tel. (431-70) 340-2040, Tx. 31 651 090 01</p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 02/04155

<p><b>C. (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b></p>	
<p>Catégorie * Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</p>	<p>no. des revendications visées</p>
<p>A EP 1 061 043 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;LEE CHEOL JIN (KR)) 20 décembre 2000 (2000-12-20) revendications 1, 2, 7, 8 colonne 4, ligne 12 - ligne 41</p>	<p>1</p>
<p>A BIRK L P ET AL: "Selective nucleation and growth of carbon nanotubes at the CoSi/sub 2/Si interface" APPLIED PHYSICS LETTERS, 7 FEB. 2000, AIP, USA, vol. 76, no. 6, pages 706-708, XP002214127 ISSN: 0003-6951 le document en entier</p>	<p>1</p>

BEST AVAILABLE COPY

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

resumé des résultats aux demandes de brevets

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Demande internationale No PCT/FR 02/04155		Date de publication
EP 1129990	A	05-09-2001	AU 2308501 A CA 2331278 A1 EP 1129990 A1 JP 2001262343 A US 2002114949 A1			30-08-2001 25-08-2001 05-09-2001 26-09-2001 22-08-2002
EP 1046613	A	25-10-2000	CN 1270920 A EP 1046613 A2 JP 2000319783 A KR 2001029644 A US 6331209 B1			25-10-2000 25-10-2000 21-11-2000 06-04-2001 18-12-2001
EP 1059266	A	13-12-2000	CN 1277145 A EP 1059266 A2 JP 2001020071 A KR 2001049479 A US 6350488 B1			20-12-2000 13-12-2000 23-01-2001 15-06-2001 26-02-2002
EP 1061043	A	20-12-2000	KR 2001066816 A CN 1277147 A EP 1061043 A1 JP 2001020072 A			11-07-2001 20-12-2000 20-12-2000 23-01-2001